

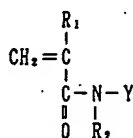


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

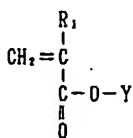
| | | |
|---|---|--|
| (51) 国際特許分類 5 C08F 212/14, 220/06, 220/28 C08F 220/36, 220/58 C08L 101/02, C08F 220/60 C08F 222/02, 6/14, 8/44 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 92/20721 (43) 国際公開日 1992年11月26日 (26. 11. 1992) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP92/00663 (22) 国際出願日 1992年5月22日 (22. 05. 92) (30) 優先権データ 特願平3/117418 1991年5月22日 (22. 05. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 南 孝英 (MINAMI, Takahide) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1番地の1 第2ルネ湊102号 Wakayama, (JP) 能海洋子 (NOUMI, Yoko) [JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市砂山南1丁目3番地の9 レディースマンション砂山南101号 Wakayama, (JP) 中村浩一 (NAKAMURA, Koichi) [JP/JP] 〒273 千葉県船橋市山手2-9 花王社宅2-303 Ohiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 肇, 外 (FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP) | (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MO (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.. 添付公開書類 国際調査報告書 | |

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING BOTH OF ULTRAVIOLET-ABSORBENT SELF-DISPERSIBLE WATER-BASE VINYL RESIN AND FINE RESIN PARTICLE

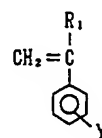
(54) 発明の名称 紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂の製造法及び微小樹脂粒子の製造法



(I)



(II)



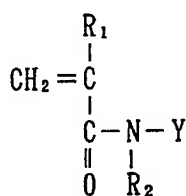
(III)

(57) Abstract

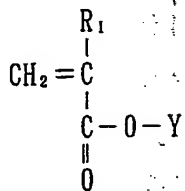
A process for producing an emulsion of an ultraviolet-absorbent water-base vinyl resin or a fine particle thereof, which can be blended with a cosmetic base, etc., at high concentration, is highly safe and can exhibit sufficiently the effect as an ultraviolet absorber. An ultraviolet-absorbent self-dispersible water-base vinyl resin is obtained by conducting the solution polymerization of a monomer mixture containing as the essential components 20 to 95 wt % of a polymerizable monomer having a molar extinction coefficient of 10,000 or above and bearing an ultraviolet-absorbent group, such as a (meth)acrylamide monomer, a (meth)acrylate monomer or a substituted vinylbenzene monomer, respectively represented by general formulae (I), (II) or (III), and 80 to 5 wt % of a monomer bearing a salt-forming group, adding, if necessary, a neutralizing agent to the reaction mixture to ionize the salt-forming group, adding water to the resulting system, and distilling off the solvent to thereby cause phase inversion into a watery system. In formulae (I), (II), (III), R_1 represents hydrogen or methyl; R_2 represents hydrogen or C_1 to C_4 alkyl; and Y represents an ultraviolet-absorbent group. An ultraviolet-absorbent fine resin particle is obtained by dehydrating the above resin.

(57) 要約

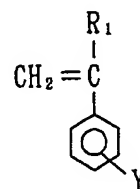
化粧品等の基材に配合する際に、高濃度に配合でき、しかも安全性が高く、紫外線吸収剤の効果を十分に発揮できる、紫外線吸収性の水性樹脂エマルジョン又は微粒子の製造法を提供する。下記一般式 (I) ~ (III) で示される (メタ) アクリルアミド系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、置換ビニルベンゼン系単量体等の分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) 20~95重量%及び塩生成基を有する単量体(b) 5~80重量%を必須成分として含有する単量体混合物を用いて、溶剤中で溶液重合を行い、必要に応じ中和剤を加え塩生成基をイオン化し、続いて水を加えた後、溶剤を留去し水系に転相して紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂を得る。更に、この自己分散型水性ビニル樹脂を脱水処理して紫外線吸収能を有する微小樹脂粒子を得る。



(I)



(II)



(III)

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 R_2 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、 Y は紫外線吸収能のある基を表す。)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GN ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ

MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国

明 細 書

紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂の製造法及び微小樹脂粒子の製造法

〔産業上の利用分野〕

本発明は、均一で粒径の小さい紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂の製造法及びその微小樹脂粒子の製造法に関するものである。

〔従来技術〕

紫外線は生物学的作用により長波長紫外線（UV-A：波長 320～400nm）、中波長紫外線（UV-B：波長 280～320nm）、短波長紫外線（UV-C：波長 190～280nm）に分けられるが、最もエネルギー的に高く、強力な殺菌作用を有するUV-Cは、地球をとりまくオゾン層により吸収され、地表に届く量は少ない。しかしフロンガスによるオゾン層の破壊により、最近ではUV-Cを含め地表に届く全紫外線量は増加している傾向にある。

照射量の多いUV-AとUV-Bはそれぞれ紅斑を起さず皮膚の黒化をもたらす（サンタン）現象、ほてりや水疱を作る（サンバーン）現象を引き起こす。これらの紫外線による害は、一時的な日焼けにとどまらず、長期的にはシワの多い皮膚を作り、いわゆる老化を促進したり、皮膚がんの因子となる他、光過敏症の誘発等が問題となっている。

従来より、これらの障害を予防するため、紫外線を吸収する吸収剤と、紫外線を反射、散乱させる散乱剤が目的や適用部位の条件に応じてクリーム、乳液、ローション、オイル、ゲル、粉体等の適当な剤型の化粧品中に配合されている。

これらに用いられる紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸エステル誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、桂皮酸エステル誘導体等があり、散乱剤としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、カオリン、タルク等がある。前者の紫外線吸収剤は、皮膚上への適用後、汗による流失、衣服への移行、体内への経皮吸収等により、短時間のうちに消失し易い。更に、そのものが有する刺激性や皮膚透過性、及び光を受けた時に生じる一過性の刺激を皮膚にもたらす等の安全性に潜在的な問題がある。又後者の散乱剤は安全性は特に問題はないが紫外線だけを反射、散乱するような微粒子を製造することが難し

く、可視光の反射散乱による白ぼけや着色等の問題がある。このような理由から上記の吸収剤や散乱剤の使用量が制限され、紫外線防御効果は必ずしも十分ではないのが現状である。

そこで、紫外線吸収剤の安全性を向上させる目的から高分子量の紫外線吸収剤の開発が進んでいる。

このうち高分子主鎖中に紫外線吸収部位を有するものとして、特開[®]54-17134（これはGB-A 2000679に対応する）及びUS-A 5086127に記載されているものが挙げられるが、特殊な高分子であるため、製造上の困難性、溶解性が悪い等の欠点を有している。

これに対し、高分子側鎖中に紫外線吸収部位を有するものとして、特公昭58-28250、US-A 4233430、US-A 3767690、US-A 4696969、及びEP-A 392882に記載されているものが挙げられる。ところがこれらの高分子物質は一般に他の基剤との相溶性が悪く、更に水又は有機溶剤等に溶解して使用する場合には増粘が著しく、配合量に制限を受ける等の欠点を有している。

また高分子物質と従来の紫外線吸収剤とを、熔融混合したりマイクロカプセル化して複合化し、高濃度配合を可能にし、使用性を向上させようとする技術として、特公昭53-31932、特開平1-500756（これはEP-A 277211に対応する）及びEP-A 369741に記載されているものがある。しかしこれらの複合剤は均質なものを製造するために高コストになり、一般に粒径が大きく、紫外線吸収剤の効果を十分に引き出すことが難しいのが現状である。

〔発明の開示〕

上記状況の下、本発明者らは日焼け防止効果の持続性に優れ、白ぼけやてかり等がなく、且つ安全性が高く、化粧品にも使用可能な高分子紫外線吸収剤を開発すべく鋭意研究を行った結果、紫外線吸収部位の含有率が高く、且つ粒径が小さく、固形分の高い安定な水性エマルジョンを得ることができ、この水性エマルジョンが十分な日焼け防止効果の持続性を有し、白ぼけやてかり等がなく、化粧品への使用に耐える安全性の高いものであることを見出し本発明を完成した。

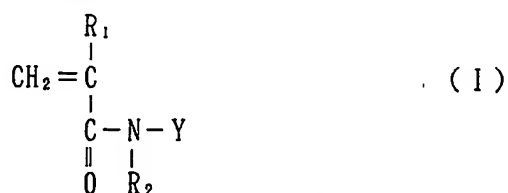
即ち本発明は、分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) 20～95重量%及び塩生成基を有する単量体(b) 5～80重量%を必

須成分として含有する単量体混合物を用いて、溶剤中で溶液重合を行い、必要に応じ中和剤を加え塩生成基をイオン化し、続いて水を加えた後、溶剤を留去し水系に転相することを特徴とする紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂の製造法を提供するものである。

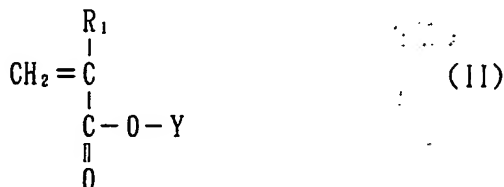
更に得られた自己分散型水性ビニル樹脂を脱水処理することにより得られる微小樹脂粒子は、安全且つ汎用性に富む紫外線吸収能を有する粒子であり、化粧品等に使用することができる。従って、本発明は、上記の方法により得られる自己分散型水性ビニル樹脂を脱水処理することを特徴とする紫外線吸収能を有する微小樹脂粒子の製造法を提供するものである。

また、本発明は、分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) 20～95重量%及び塩生成基を有する単量体(b) 5～80重量%を必須成分として含有する単量体混合物を重合して得られる、粒径が0.001～0.1 μm である紫外線吸収能を有する微小樹脂粒子を提供するものである。

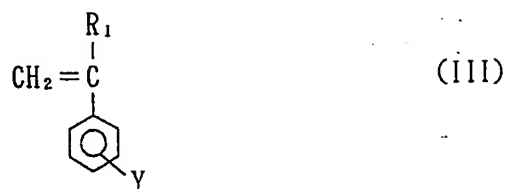
本発明に用いられる分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a)としては、下記一般式(I)～(III)で表される(メタ)アクリルアミド系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、置換ビニルベンゼン系単量体等が挙げられる。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 R_2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、Yは紫外線吸収能のある基を表す。)

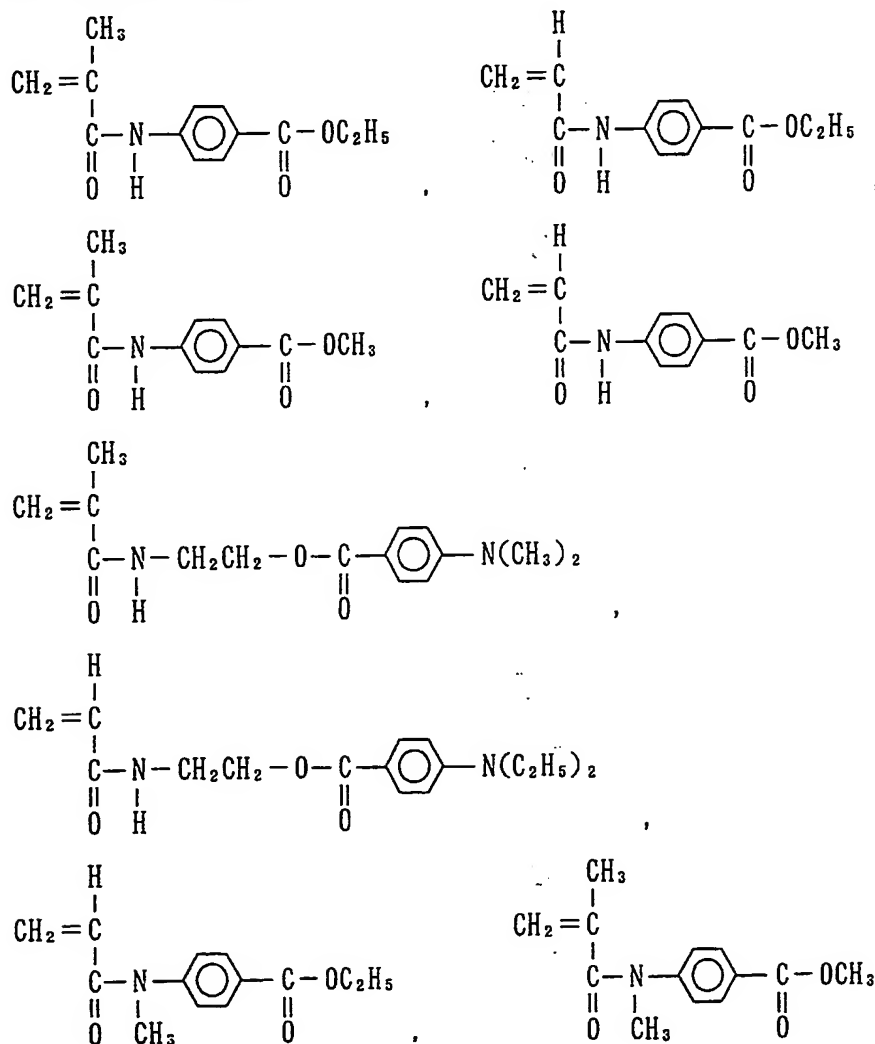


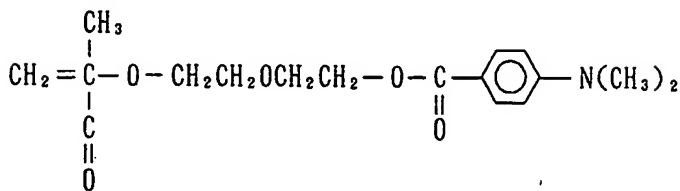
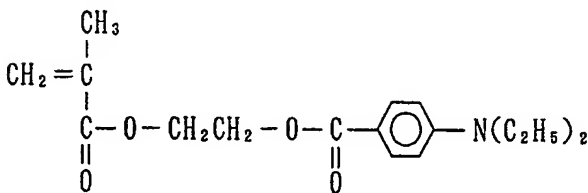
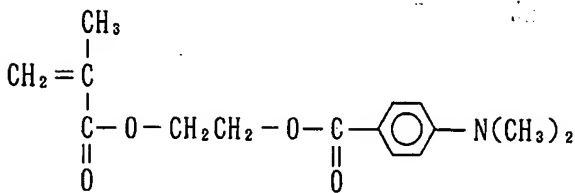
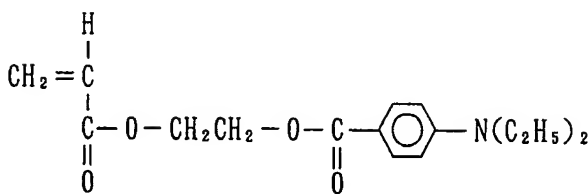
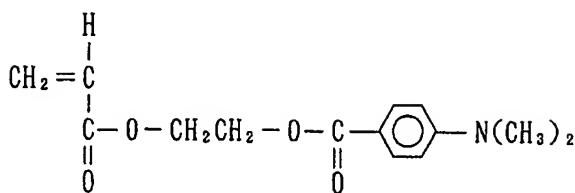
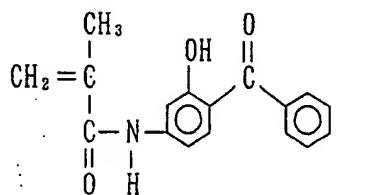
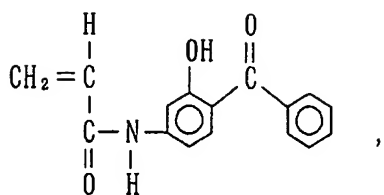
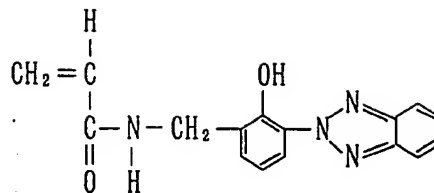
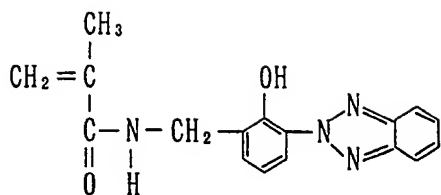
(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、Yは紫外線吸収能のある基を表す。)

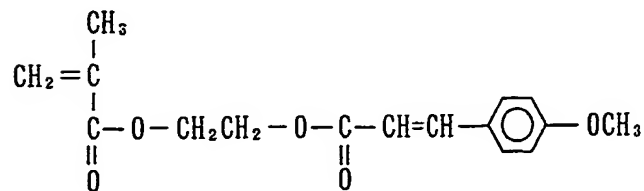
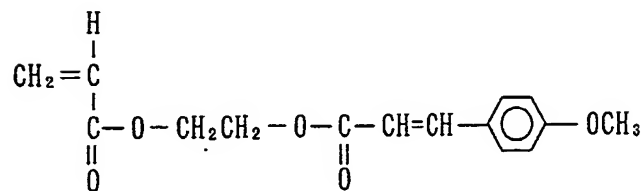
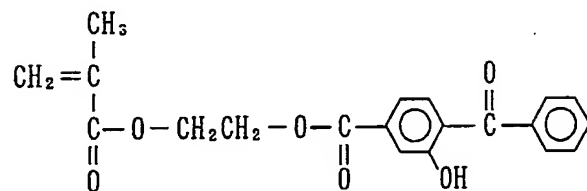
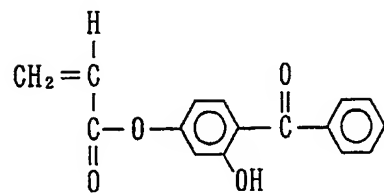
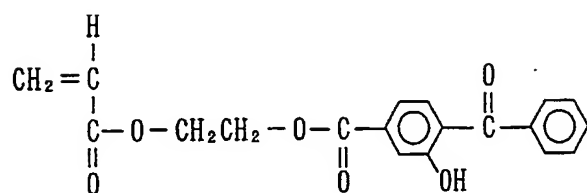
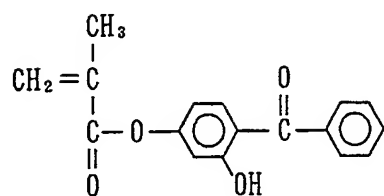
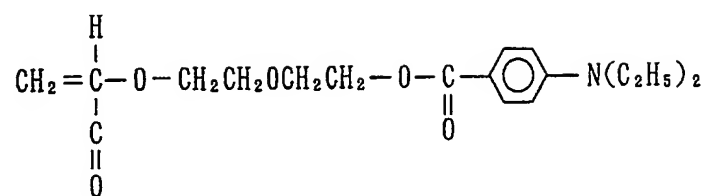


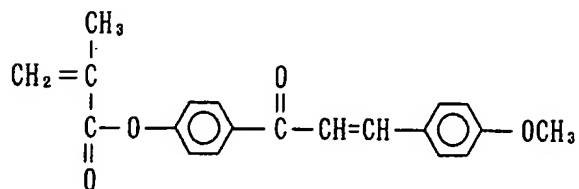
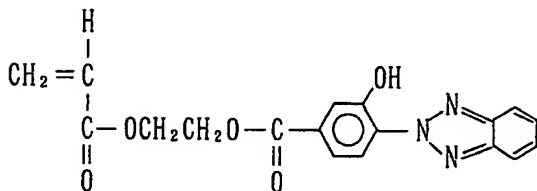
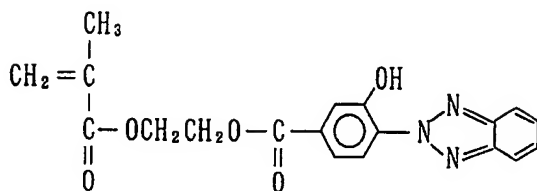
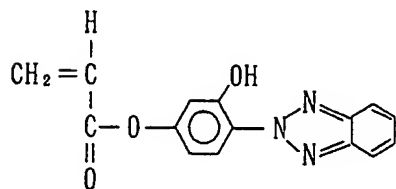
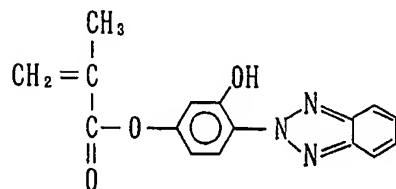
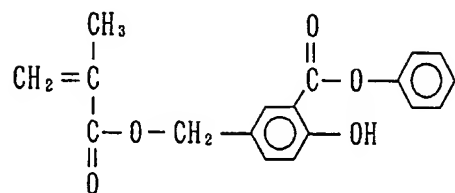
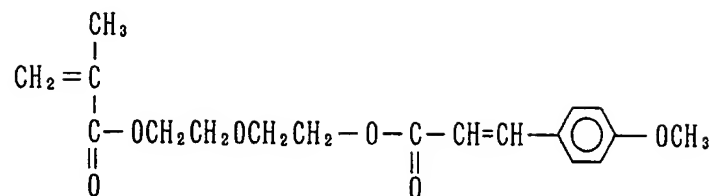
(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 Y は紫外線吸収能のある基を表す。)

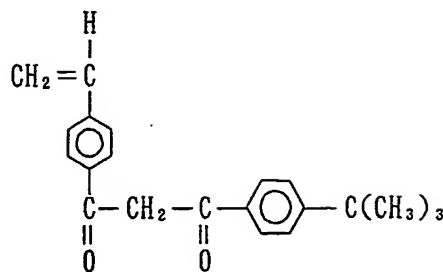
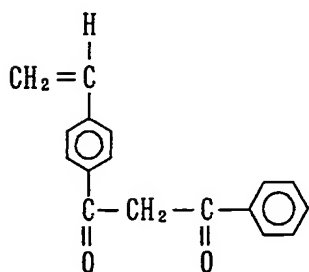
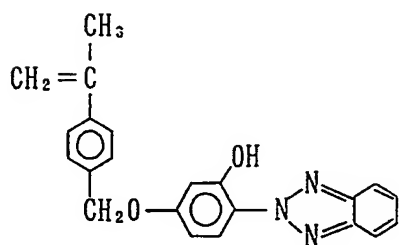
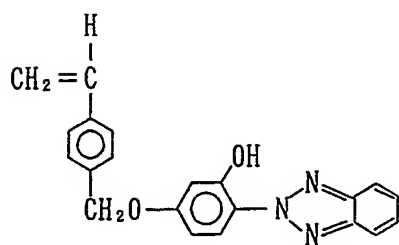
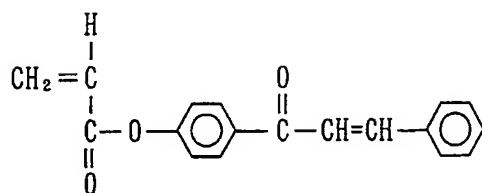
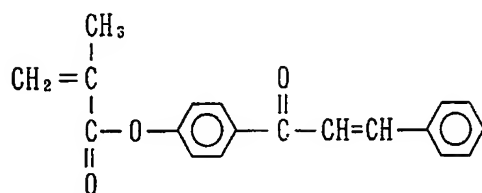
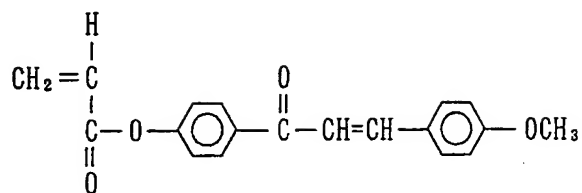
本発明において用いられる前記一般式 (I) ~ (III) で表される分子吸光係数が10000 以上の紫外線吸収能のある単量体(a) としては、例えば次に示す化合物が挙げられるが、勿論これらに限定されず、またこれらの混合物であってもよい。

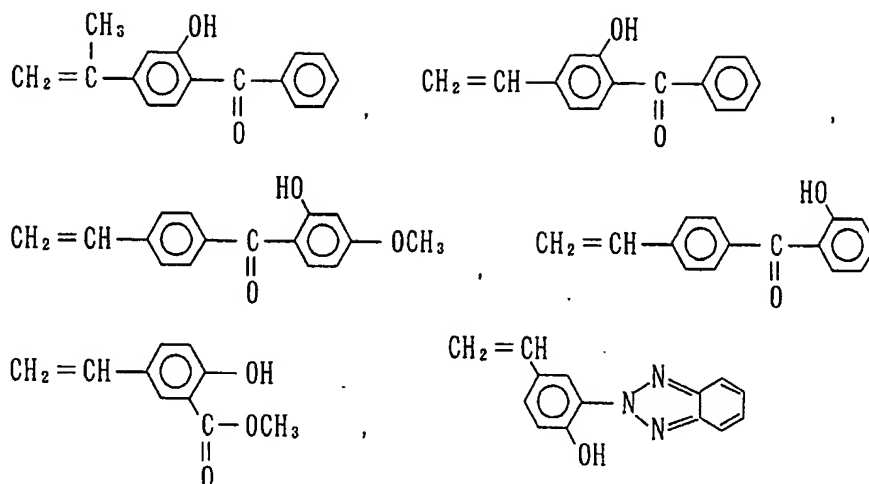












本発明に用いられる塩生成基を有する単量体(b)としては、アニオン性単量体、カチオン性単量体、両性単量体等があるが、これらの混合物であってもよい。更に詳しくはアニオン性単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等があり、カチオン性単量体としては不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等があり、両性単量体としては、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタイン等がある。

具体的に説明すると、アニオン性単量体のうち不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等、又はそれらの無水物及びそのモノアルキルエステルやカルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテルの如きカルボキシル基を有するビニルエーテル類等がある。

不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等及びその塩がある。又、その他2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル及びその塩がある。

不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アシッドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキ

シプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(メタアクリロイロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート等がある。

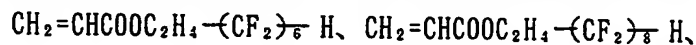
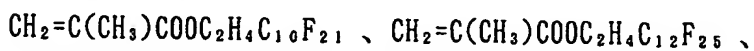
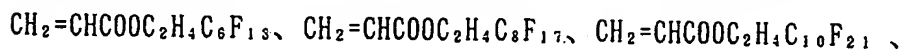
カチオン性単量体としては、不飽和3級アミン含有モノマー及び不飽和アンモニウム塩含有モノマー等があるが、具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレートの如きアクリル酸又はメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミドの如きジアルキルアミノ基を有するアクリルアミドあるいはメタクリルアミド類、或いはこれらをハロゲン化アルキル(アルキル基の炭素数1ないし18、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素)、ハロゲン化ベンジル、例えば塩化ベンジルまたは臭化ベンジル、アルキルまたはアールスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸またはトルエンスルホン酸のアルキルエステル(アルキル基の炭素数1ないし18)、および硫酸ジアルキル(アルキル基の炭素数1ないし4)の如き公知の四級化剤で四級化

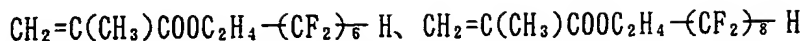
したもの等が挙げられる。

本発明に用いられる単量体混合物中の、紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a)及び塩生成基を有する単量体(b)の配合割合は前者20～95重量%、後者5～80重量%である。紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a)の量が20重量%未満では紫外線吸収剤としての効果を十分に発揮できず、95重量%を越えると均一で安定な粒径の小さい自己分散型水性樹脂が得られない。また塩生成基を有する単量体(b)の量が5重量%未満では安定な自己分散型水性樹脂が得られず、80重量%を越えると耐水性の良い微小樹脂粒子が得られない。

本発明に用いられる単量体混合物は、上記単量体(a)及び(b)を必須成分とするが、更にこれら単量体と重合可能な他の単量体(c)を最大75重量%まで含有しても良い。

本発明に用いられる他の単量体(c)としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系モノマー、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシ基含有モノマー、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-置換(メタ)アクリル系モノマー、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有モノマー、又、次の式





等で示されるフッ化アルキル基を結合した（メタ）アクリル酸エステル、並びにアクリロニトリルなどの1種又は2種以上から選択することができる。

本発明においては、溶液重合の溶媒として水系への転相をスムーズに行わせることのできるアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤を用いる。

本発明に用いられるアルコール系溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、2-イミノエタノール等が挙げられ、好ましくはイソプロパノールである。

又、ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等が挙げられ、好ましくは、メチルエチルケトンである。

またエーテル系溶剤としては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられ、好ましくはテトラヒドロフランである。

これらの溶剤は1種又は2種以上混合して用いられる。必要によっては高沸点親水性有機溶剤を併用してもよい。

高沸点親水性有機溶剤としては、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等があるが、これらに限られるものではない。

本発明の溶液重合の開始剤としては、公知のラジカル開始剤が用いられる。例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシドに代表されるヒドロ過酸化物類、過酸化ジ-*t*-ブチルに代表される過酸化ジアルキル類、過酸化アセチルに代表される過酸化ジアシル類、過酢酸-*t*-ブチルに代表される過酸エステル類、メチルエチルケトンペルオキシドに代表されるケトンペルオキシド類、及び2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボ

ニトリル)等に代表されるアゾ重合開始剤が挙げられる。

前記各原料を使用して均一で安定な自己分散型水性ビニル樹脂分散物を得るには、例えば、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素ガス導入管のついた反応器を準備し、分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) 20～95重量%、好ましくは30～90重量%、及び塩生成基を有する単量体(b) 5～80重量%、好ましくは10～70重量%を必須成分として含有する単量体混合物と、ラジカル開始剤を全モノマーに対し0.05～0.5重量%、及び必要によっては連鎖移動剤を用い、アルコール系、ケトン系及びエーテル系溶剤の一種又は二種以上を全重合性単量体100重量部に対し200～2000重量部、好ましくは300～1500重量部用いチッ素ガス気流中で50℃～溶剤還流下で、1～30時間溶液重合させる。ここで、均質な共重合体を得る方法としては、可能な限り反応系中のモノマー比率を一定に保つようにモノマーの滴下速度をコントロールすることが好ましい。具体的には、共重合性がとぼしく反応速度の遅いモノマーを初期にその全量又は一部を反応器中に仕込み、反応速度の速いモノマー等を反応器中に滴下するか、又は、反応速度の遅いモノマーと反応速度の速いモノマーの一部を反応器中に仕込み、この組成を可能な限り一定に保ち反応速度の速いモノマーの消費速度にあわせ、反応速度の速いモノマーを滴下すること等により均質な共重合体を得られる。

その後、必要であれば再沈殿や膜等による精製を行い、残モノマーを1%未満、好ましくは0.5%未満にし、溶媒に再溶解する。次にこの共重合体の溶液に、必要に応じて、中和剤または中和剤の水溶液を攪拌しながら徐々に加え塩生成基をイオン化する。すでにイオン化されている場合、即ち、両性単量体のように最初からイオン基を有している単量体、例えば N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等を用いて得られたものであれば中和する必要はない。

ここで用いる中和剤としては、公知の酸、塩基が用いられる。塩生成基を有するモノマーが酸基を有する場合は、中和剤として塩基が用いられ、塩生成基を有するモノマーが塩基を有する場合は中和剤として酸が用いられる。中和剤として用いられる塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リ

チウム等の無機水酸化物、ジメチルアニリン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の3級アミン類、アンモニア等が挙げられる。中和剤として用いられる酸としては、例えば塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。中和度に特に制限はないが、得られた水性ビニル樹脂のpHが中性付近で、かつ透明性が高くなるように中和するのが望ましい。

続いて徐々に水を加えることにより、一旦増粘したものが急激に減粘して粘度が低下した状態になるまで水を加え、次にアルコール系及び／又はケトン系及び／又はエーテル系溶剤を留去し水系に転相し、更に濃縮して、固形分が10～50重量%の均一で安定な自己分散型水性ビニル樹脂分散物が得られる。

本発明で得られる自己分散型水性ビニル樹脂の重量平均分子量は1,000～500,000が好適である。この理由は1,000未満では光安定性や経皮吸収性等で低分子化合物と同等となるおそれがあり、また500,000を越えると高粘度となり転相工程等で支障をきたし、高濃度で安定な自己分散型水性ビニル樹脂が得られない。

このような本発明で得られた自己分散型水性ビニル樹脂は可視光線の透過率が50～95%の透明性を有しており、レーザー光を照射するとコロイド特有のチンダル現象を呈する性質を有している。

本発明で得られた、均一で安定な自己分散型水性ビニル樹脂の粒径は、0.001～0.1 μm 、主には0.01～0.1 μm である。

上記の如き方法で得られた自己分散型水性ビニル樹脂分散物を脱水処理することにより紫外線吸収能を有する上記粒径の微小樹脂粒子が得られる。脱水処理方法は特に限定されず、凍結乾燥等の従来公知の方法を用いることができる。

本発明で得られる自己分散型水性ビニル樹脂又はその微小樹脂粒子は、クリーム、乳液、ローション、オイル、ゲル、粉体等の適当な剤型の化粧品の中に、高濃度に配合でき、しかも安全性が高く、紫外線吸収剤としての効果を十分に発揮できる。

本発明によって得られる紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂は、粒径サイズが均一で、高温放置安定性、希釈安定性、機械的安定性、耐水性に優れ、紫外線吸収能が良好で、かつ残モノマー量が少ないため安全性が高いもので

ある。

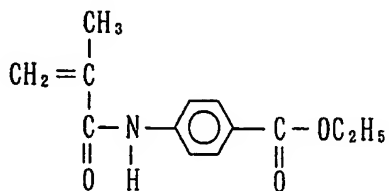
従って、本発明によって得られる紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンは化粧水、化粧乳液、あるいは頭髮保護のための整髪料、シャンプー、リンス等に適量配合し用いられる。またこの水性樹脂エマルジョンを脱水処理して得られる紫外線吸収能を有する微小樹脂粒子はファンデーション基材中に練りこんだり、水性基材に再分散して用いられる。

〔実施例〕

次に実施例、比較例を掲げて本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されないことは勿論である。なお、例中の部及び％は特記しない限り全て重量基準である。

実施例－1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器にメチルエチルケトン 115部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー 100部、メタクリル酸 7部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン 115部と、メタクリル酸 9部及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V-59、和光純薬工業(株)製、以下、V-59と略記する) 0.2部を仕込む。

反応器を $83 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.4部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、更に3時間熟成、再びV-59 0.1部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、再び2時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

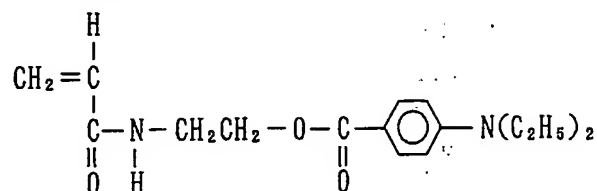
次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液 170部を加え中和し、続いてイオン交換水 830部を加えた後、減圧下 40°C でメチルエチルケトンを留去

し、透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 以下の白色微粒子を得た。

実施例 - 2

実施例 - 1 と同様にメチルエチルケトン 110部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー80部、*n*-ブチルアクリレート10部、アクリル酸9部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン 115部と、*n*-ブチルアクリレート10部及びV-59 0.2部を仕込む。

反応器を $83 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.3部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、滴下ロートより*n*-ブチルアクリレートの消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、V-59 0.1部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、5時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

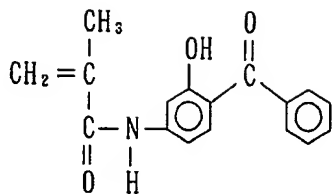
次にアセトン：エタノール=1：1（重量比）の溶媒に共重合体溶液を滴下し、再沈澱精製を行った後、再びメチルエチルケトン350部に溶解した。

次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液 130部を加え中和し、続いてイオン交換水 870部を加え実施例 - 1 と同様の処方で透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例 - 3

実施例 - 1 と同様にイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー50部、メチルメタクリレート20部、メタクリル酸10部を仕込みチッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部とメチルメタクリレート30部及びV-59 0.2部を仕込む。

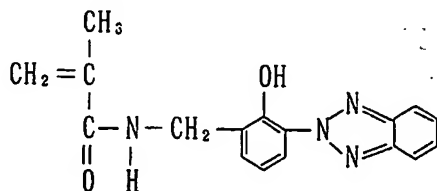
反応器を $83 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.4部をイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメチルメタクリレートの消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、V-59 0.1部をイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部に溶解したものを加え、5時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

次にこの共重合体溶液にトリエチルアミン6部を加え中和し、続いてイオン交換水1000部を加えた後、減圧下 50°C でイソプロピルアルコールとメチルエチルケトンを留去し、透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを 40°C で真空乾燥することにより一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例-4

実施例-1と同様にメチルエチルケトン 115部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー60部とn-ブチルアクリレート20部及びメタクリル酸10部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン 115部、n-ブチルアクリレート20部及びV-59 0.2部を仕込む。

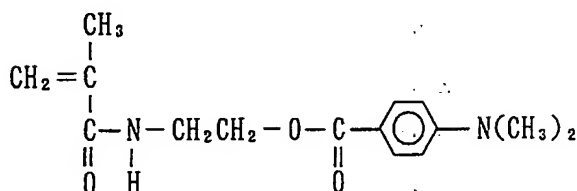
反応器を $83 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.3部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものに加え、滴下ロートよりn-ブチルアクリレートの消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、V-59 0.1部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものに加え5時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液80部を加え中和し、続いてイオン交換水 920部を加え、実施例-1と同様の処方で透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例-5

実施例-1と同様にイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー70部、スチレン30部、メタクリル酸9部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部とメタクリル酸12部及びV-59 0.4部を仕込む。

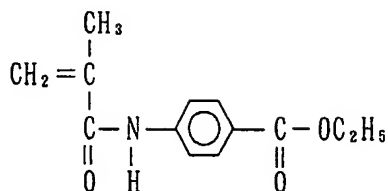
反応器を $83 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.2部をイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部に溶解したものに加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、V-59 0.1部をイソプロピルアルコール60部、メチルエチルケトン60部に溶解したものに加え、8時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液 250部を加え中和し、続いてイオン交換水 750部を加えた後、減圧下 50°C でイソプロピルアルコールとメチルエチルケトンを留去し、透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

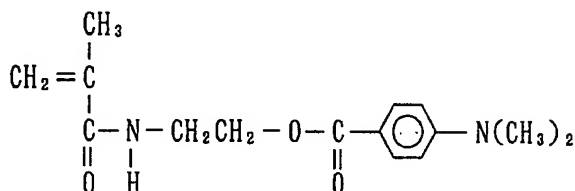
さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.09\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例 6

紫外線吸収性モノマーとして次式



で示されるモノマー50部及び次式

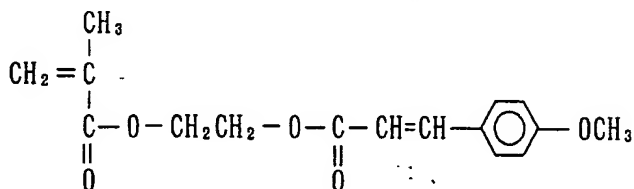


で示されるモノマー50部を用いる以外は実施例1と同様にして透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例 7

実施例1と同様の反応器に紫外線吸収性モノマーとして、次式



で示されるモノマー100部、メタクリル酸23部と、メチルエチルケトン1260部、イソプロパノール280部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン58部、イソプロパノール33部、メタクリル酸22部、V-59 0.7部を仕込む。

反応器を 76°C に加熱後、V-59 0.3部をメチルエチルケトン37部、イソプロパノール23部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあ

わせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、20時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

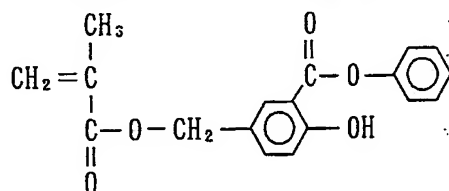
次にメチルエチルケトン：ヘキサン＝2：1（重量比）の溶媒に共重合体溶液を滴下し、再沈澱精製を行った後、再びメチルエチルケトン266部、イソプロパノール134部に溶解した。

次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液 352部を加え中和し、続いてイオン交換水 600部を加えた後、減圧下、40℃で溶剤及び水の一部を留去し透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が0.03 μ mの白色微粒子を得た。

実施例 8

実施例 1 と同様の反応器に紫外線吸収性モノマーとして、次式



で示されるモノマー100部、メタクリル酸20部と、メチルエチルケトン1000部、イソプロパノール240部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン55部、イソプロパノール30部、メタクリル酸18部、V-59 0.5部を仕込む。

反応器を76℃に加熱後、V-59 0.4部をメチルエチルケトン39部、イソプロパノール25部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、15時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

次にメチルエチルケトン：ヘキサン＝2：1（重量比）の溶媒に共重合体溶液を滴下し、再沈澱精製を行った後、再びメチルエチルケトン270部、イソプロパノール135部に溶解した。

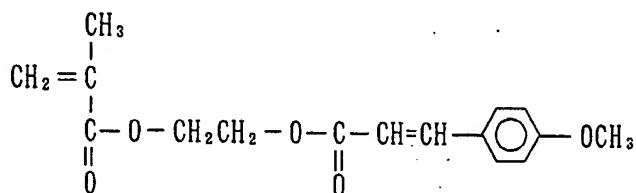
次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液 365部を加え中和し、続いてイオン交換水 650部を加えた後、減圧下、40℃で溶剤及び水の一部を留去

し透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

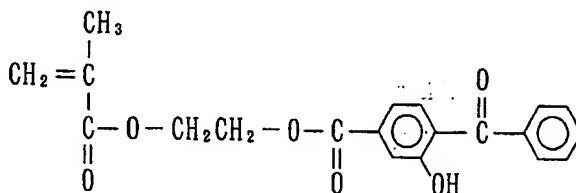
さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.04\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例 9

実施例 1 と同様の反応器に紫外線吸収性モノマーとして、次式



で示されるモノマー50部、及び次式



で示されるモノマー50部、メタクリル酸30部と、メチルエチルケトン950部、イソプロパノール200部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン60部、イソプロパノール30部、メタクリル酸20部、V-59 0.6部を仕込む。

反応器を 76°C に加熱後、V-59 0.3部をメチルエチルケトン40部、イソプロパノール25部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、16時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

次にメチルエチルケトン：ヘキサン＝2：1（重量比）の溶媒に共重合体溶液を滴下し、再沈澱精製を行った後、再びメチルエチルケトン280部、イソプロパノール140部に溶解した。

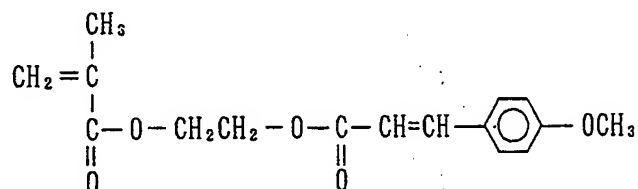
次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液 405部を加え中和し、続いてイオン交換水 700部を加えた後、減圧下、 40°C で溶剤及び水の一部を留去し透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.04\mu\text{m}$ の白

色微粒子を得た。

実施例 10

実施例 1 と同様の反応器に紫外線吸収性モノマーとして、次式



で示されるモノマー100部、メチルメタクリレート103部、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド59部と、メチルエチルケトン1380部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン900部、V-59 2部を仕込む。

反応器を79℃に加熱後、滴下ロートより開始剤溶液を滴下する。滴下終了後、24時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

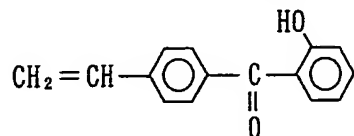
次に共重合体溶液をメチルエチルケトンで希釈し、セラミックフィルターを用いて残モノマーを除去した後、固形分20%まで濃縮する。

次にこの共重合体溶液に1規定塩酸水溶液 207部を加え中和し、続いてイオン交換水 700部を加えた後、減圧下、40℃で溶剤及び水の一部を留去し透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が0.05μmの白色微粒子を得た。

実施例 11

実施例 1 と同様の反応器に紫外線吸収性モノマーとして、次式



で示されるモノマー100部、メタクリル酸8部と、メチルエチルケトン500部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン200部、メタクリ

ル酸10部、V-59 0.2部を仕込む。

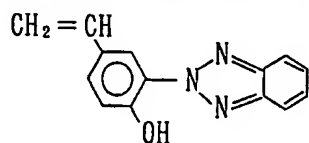
反応器を82℃に加熱後、V-59 0.4部をメチルエチルケトン200部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、4時間反応を続け、再びV-59 0.1部をメチルエチルケトン200部に溶解したものを加え、更に2時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液180部を加え中和し、続いてイオン交換水900部を加えた後、減圧下、40℃でメチルエチルケトンと水の一部を留去し透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例12

実施例1と同様の反応器に紫外線吸収性モノマーとして、次式



で示されるモノマー100部、メタクリル酸7部と、メチルエチルケトン120部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン120部、メタクリル酸9部、V-59 0.2部を仕込む。

反応器を83℃に加熱後、V-59 0.4部をメチルエチルケトン200部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、3時間反応を続け、再びV-59 0.1部をメチルエチルケトン120部に溶解したものを加え、更に2時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

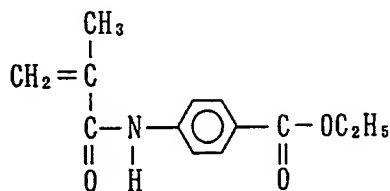
次にこの共重合体溶液に1規定水酸化ナトリウム水溶液150部を加え中和し、続いてイオン交換水900部を加えた後、減圧下、40℃でメチルエチルケトンと水の一部を留去し透明な紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂エマルジ

オンを得た。

さらにこのエマルジョンを凍結乾燥することにより一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

比較例 - 1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器にメチルエチルケトン 115部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー50部、メタクリル酸 150部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

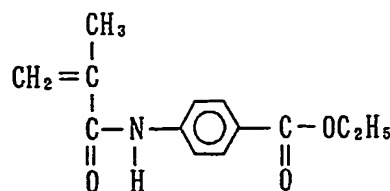
一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン 115部と、メタクリル酸 100部及びV-59 0.2部を仕込む。

反応器を $83\pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.4部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、更に3時間熟成、再びV-59 0.1部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、再び2時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

得られた共重合体溶液を、1規定水酸化ナトリウム水溶液を2000部用い、イオン交換水の追加がないこと以外は実施例 - 1と同様に処理し自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョン及び一次粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以下の白色微粒子を得た。

比較例 - 2

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器にメチルエチルケトン 115部、次式



で示される紫外線吸収性モノマー 100部、メタクリル酸 2部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

一方、滴下ロートに溶存酸素を除去したメチルエチルケトン 115部と、メタクリル酸 2部及びV-59 0.2部を仕込む。

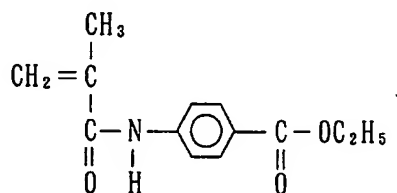
反応器を $83 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱後、V-59 0.4部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、滴下ロートよりメタクリル酸の消費速度にあわせてモノマー溶液を滴下する。滴下終了後、更に3時間熟成、再びV-59 0.1部をメチルエチルケトン 115部に溶解したものを加え、再び2時間反応を続け均質な共重合体溶液を得た。

得られた共重合体溶液を、1規定水酸化ナトリウム水溶液を48部用い、イオン交換水を1000部用いること以外は実施例-1と同様に処理し自己分散型水性ビニル樹脂エマルジョン及び一次粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

比較例-3

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器に水 325部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド25モル付加）5部及び過硫酸カリウム2部を仕込む。

一方、滴下ロートに次式



で示される紫外線吸収性モノマー50部、メタクリル酸15部及びシクロヘキサン70部を溶解して仕込む。その後チッ素を毎分10ccの速度で導入し、200rpmで攪拌しながら滴下ロートからモノマー溶液を毎分5部ずつ添加しながら乳化重合反応を行なった。全モノマー溶液を添加後4時間熟成を行い重合反応を終了する。その後共沸によりシクロヘキサンを除去し、白濁した乳化重合エマルジョンを得た。さらにこのエマルジョンを凍結乾燥し一次粒子径 $0.7\ \mu\text{m}$ の白色微粒子を得た。

実施例1～12及び比較例1～3で得られた水性樹脂エマルジョンについて以下に示す方法により物性を評価した。その結果を表1に示す。

物性評価方法

(1) 粒 径

COULTER ELECTRONICS INC 製のCOULTER MODEL N4で測定

(2) 性 状

水性樹脂エマルジョンの肉眼で観察した性状を記述

(3) 高温放置安定性

水性樹脂エマルジョンを温度 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保った恒温器に1ヶ月間放置した後、外観の状態を観察し、○、△、×の三段階に区別した。

○：全く不変

△： 40°C 下で1週間以上安定で、 40°C 下で1ヶ月以内に増粘もしくは沈殿物発生

×： 40°C 下で1週間以内に分離ないしは多量の沈殿物発生

(4) 希釈安定性

水性樹脂エマルジョンを樹脂分1%になるように蒸留水で希釈し、これを内径7mm、長さ30cmのガラス管に入れて密栓し、24時間後の状態を観察し、○、△、×の三段階に区別した。

○：分離、沈降認められず均一

△：少量の沈降認められるが、実用レベル内

×：分離、沈降物多く実用レベル外

(5) 機械的安定性（マーロン試験器）

マーロン試験器受器に水性樹脂エマルジョン 100gを入れ、荷重10kgで5分間攪拌後、水性樹脂エマルジョンを100メッシュ金網で濾過し、凝集物を 105°C で3時間乾燥し重量を求め、下記式にて機械的安定性を求める。

$$\text{機械的安定性} = \frac{\text{凝集物（重量）}}{\text{水性樹脂エマルジョン（重量）固形分（\%）}} \times 10000$$

(6) 耐水性

テフロンコーティング皿に水性樹脂エマルジョンを入れ乾燥して得たフィルムを 25°C の水中に1日間浸漬し、状態の変化を観察した。

○：塗膜の膨潤率5%以内で白化等の変化のないもの

2.7

△：塗膜の膨潤率5%～10%で白化等の変化のないもの及び若干白化するもの

×：塗膜の膨潤率10%以上で白化等表面変化の大きいもの

(7) 紫外線吸収性

分光光度計 (UV-265FW (株) 島津製作所製) により、水性樹脂エマルジョンの吸光度スペクトルを測定し、最大吸収波長 (λ_{max}) と吸光係数 (ϵ) を測定した。

(8) 耐候性

ソーラーシミュレーター (サンシャインスーパーロングライフウェザーメーター, スガ試験機 (株) 製) により、吸光度の減少を追跡し、耐候性の加速試験を行った。その減少率を耐候性の指標とした。

(9) 残モノマー量

ガスクロマトグラフィー (GC-7AG、(株) 島津製作所製) 及び/又は液体クロマトグラフィー (655A-11、(株) 日立製作所製) により定量し残モノマー量を求め安全性の指標とした。

(10) 粒子の再分散性

10gの精製水に1gの紫外線吸収性の樹脂粒子を分散させ、もとの水性樹脂エマルジョンの性状と比較し、再分散性を下記の基準で評価した。

○：もとの水性樹脂エマルジョンと同じ状態に再分散する。

△：やや凝集がある。

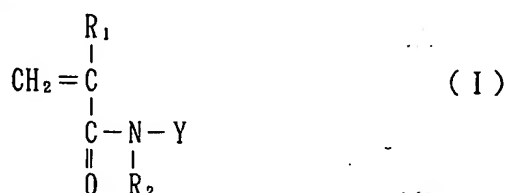
×：凝集が激しい。

表 1

| | 粒 径 (μm) | 性 状 | 高温放置 安定性 | 希釈安 定性 | 機械的安定 性 (%) | 耐水性 | 紫外線吸収性 | | 耐候性 (%) | 残モノ 量 (%) | 粒 子 の 再分散性 |
|-------|--------------------------|------|-------------|-----------|----------------|-----|--------------------------------|---------------|------------|--------------|---------------|
| | | | | | | | λ_{max} (nm) | ε | | | |
| 1 | 0.02以下 | 均一透明 | ○ | ○ | 0.001以下 | ○ | 271 | 17,000 | 20 | 0.03 | ○ |
| 2 | 0.03 | " | ○ | ○ | 0.001以下 | △ | 315 | 19,000 | 18 | 0.002 | ○ |
| 3 | 0.03 | " | ○ | ○ | 0.03 | ○ | 290 | 25,000 | 10 | 0.08 | △ |
| 4 | 0.02 | " | ○ | ○ | 0.02 | ○ | 320 | 22,000 | 7 | 0.03 | ○ |
| 5 | 0.09 | " | △ | ○ | 0.03 | ○ | 315 | 16,000 | 16 | 0.1 | ○ |
| 6 | 0.03 | " | ○ | ○ | 0.003 | ○ | 286 | 16,000 | 18 | 0.05 | ○ |
| 7 | 0.03 | " | ○ | ○ | 0.001以下 | ○ | 310 | 26,000 | 8 | 0.01 | ○ |
| 8 | 0.04 | " | ○ | ○ | 0.02 | ○ | 281 | 20,000 | 10 | 0.01 | ○ |
| 9 | 0.04 | " | ○ | ○ | 0.01 | ○ | 310 | 21,000 | 7 | 0.02 | ○ |
| 10 | 0.05 | " | ○ | ○ | 0.04 | ○ | 310 | 28,000 | 9 | 0.005 | ○ |
| 11 | 0.02 | " | ○ | ○ | 0.03 | ○ | 285 | 18,000 | 5 | 0.08 | ○ |
| 12 | 0.03 | " | ○ | ○ | 0.03 | ○ | 320 | 22,000 | 7 | 0.1 | ○ |
| 比 較 例 | 1 | 均一透明 | ○ | ○ | 0.001以下 | × | 271 | 18,000 | 26 | 0.3 | × |
| | 2 | 乳白濁 | × | × | 11.8 | ○ | 271 | 10,000 | 25 | 0.09 | × |
| | 3 | " | × | × | 23.6 | ○ | 271 | 6,000 | 22 | 5.2 | × |

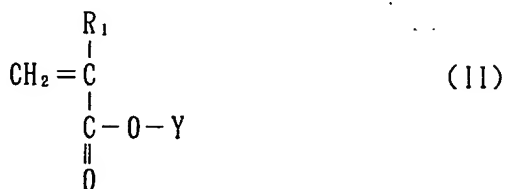
請 求 の 範 囲

1. 分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) 20～95重量%及び塩生成基を有する単量体(b) 5～80重量%を必須成分として含有する単量体混合物を用いて、溶剤中で溶液重合を行い、続いて水を加えた後、溶剤を留去し水系に転相することを特徴とする紫外線吸収能を有する自己分散型水性ビニル樹脂の製造法。
2. 分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) が一般式 (I) で表される (メタ) アクリルアミド系単量体である請求項 1 記載の製造法。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 R_2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 Y は紫外線吸収能のある基を表す。)

3. 分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) が一般式 (II) で表される (メタ) アクリル酸エステル系単量体である請求項 1 記載の製造法。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 Y は紫外線吸収能のある基を表す。)

4. 分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) が一般式 (III) で表される置換ビニルベンゼン系単量体である請求項 1 記載の製造法。



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 Y は紫外線吸収能のある基を表す。)

5. 請求項1に記載の製造法で得た自己分散型水性ビニル樹脂を脱水処理することを特徴とする紫外線吸収能を有する微小樹脂粒子の製造法。
6. 溶液重合の後、中和剤を加え塩生成基をイオン化する請求項1記載の製造法。
7. 分子吸光係数が10000以上の紫外線吸収能のある基を有する重合性単量体(a) 20～95重量%及び塩生成基を有する単量体(b) 5～80重量%を必須成分として含有する単量体混合物を重合して得られる、粒径が0.001～0.1 μm である紫外線吸収能を有する微小樹脂粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00663

| | | |
|--|--|---|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC: Int. Cl ⁵ C08F212/14, C08F220/06, C08F220/28, C08F220/36, C08F220/58, C08L101/02, C08F220/60, C08F222/02, C08F6/14, C08F8/44 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁷ | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| IPC | C08F212/14, C08F220/06, C08F220/28, C08F220/36, C08F220/58, C08F220/60, C08F222/02, C08F6/14, C08F8/44, C08L101/02 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ | | |
| Category [*] | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| A | JP, A, 53-16093 (L'Oreal), February 14, 1978 (14. 02. 78), Claim & FR, A, 2359857 & US, A, 4166109 & DE, A1, 2734149 | 1-5 |
| A | JP, A, 50-25740 (L'Oreal), March 18, 1975 (18. 03. 75), Claim (Family: none) | 1-5 |
| X | JP, A, 2-91109 (Natoco Peint K.K.), March 30, 1990 (30. 03. 90), Line 17, lower left column, pages 1 to 2 | 1-7 |
| Y | JP, A, 2-180909 (Ipposha Yushi Kogyo K.K.), July 13, 1990 (13. 07. 90), Claim (Family: none) | 1-7 |
| A | JP, A, 62-109808 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), May 21, 1987 (21. 05. 87), Page 1 & EP, A, 209299 & US, A, 4778866 | 1-7 |
| <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search August 5, 1992 (05. 08. 92) | | Date of Mailing of this International Search Report September 1, 1992 (01. 09. 92) |
| International Searching Authority Japanese Patent Office | | Signature of Authorized Officer |

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 92/ 00663

| | | | |
|---|---|----------------|--|
| I. 発明の属する分野の分類 | | | |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ C08F212/14, C08F220/06, C08F220/28, C08F220/36, C08F220/58, C08L101/02, C08F220/60, C08F222/02, C08F6/14, C08F8/44 | | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | | |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料 | | | |
| 分類体系 | 分類記号 | | |
| IPC | C08F212/14, C08F220/06, C08F220/28, C08F220/36, C08F220/58, C08F220/60, C08F222/02, C08F6/14, C08F8/44, C08L101/02 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー※ | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 | |
| A | JP, A, 53-16093 (ロリアル), 14. 2月. 1978 (14. 02. 78), 特許請求の範囲 & FR, A, 2359857 & US, A, 4166109 & DE, A1, 2734149 | 1-5 | |
| A | JP, A, 50-25740 (ロリアル), 18. 3月. 1975 (18. 03. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5 | |
| X | JP, A, 2-91109 (ナトコペイント株式会社), 30. 3月. 1990 (30. 03. 90), 第1-2頁左下欄17行 | 1-7 | |
| Y | JP, A, 2-180909 (一方社油脂工業株式会社), 13. 7月. 1990 (13. 07. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-7 | |
| <p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日、若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> | | | |
| IV. 認 証 | | | |
| 国際調査を完了した日 | | 国際調査報告の発送日 | |
| 05. 08. 92 | | 01.09.92 | |
| 国際調査機関 | | 権限のある職員 | |
| 日本国特許庁 (ISA/JP) | | 特許庁審査官 谷 口 浩 行 | |

| | | |
|--|--|-----|
| 第2ページから続く情報 | | |
| A | <p>(重欄の続き)</p> <p>JP, A, 62-109808 (三菱油化株式会社), 21. 5月. 1987 (21. 05. 87), 第1頁 & EP, A, 209299 & US, A, 4778866</p> | 1-7 |
| <p>V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見</p> <p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p> | | |
| <p>VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見</p> <p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p> | | |